

用环糊精的金属有机框架材料作为模板制备多孔有机笼

李阳雪^{*a} 张巍^a 刘智^b 谢志刚^a^(a) 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)^(b) 吉林省食品检验所 长春 130103)

摘要 迄今为止, 还未有报道过由金属有机框架材料(MOFs)转化成共价有机笼(COF-Cages)的文章. 通过交联环糊精 MOF 骨架中的羟基, 并除去其中的钾离子, 构建了由环糊精 MOF 转化形成的结晶性多孔有机笼. 首先合成 CD-MOF, 再将 CD-MOF 中的羟基交联, 得到 Cross-linked γ -环糊精 MOF (CL-CD-MOF), 最后除去钾离子得到 Z-cage, 并且应用热重分析(TGA)、红外光谱(IR)、固体核磁共振(CP/MAS/NMR)光谱等多种分析手段对其结构进行表征. 结果表明, 该方法得到的有机笼(Z-cage)具有特定的方钠石型晶体结构, 并且比表面积达 $862 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 作为对照实验, 在水热条件下, 将 γ -CD 和对苯二硼酸按照 1 : 4 化学计量比合成的 CL-polymer 与 Z-cage 具有不同的晶体结构, 并通过 X-射线粉末衍射(PXRD)进行了证明, 反映了 MOF 模板合成法在控制材料的晶体结构的优越性. 这种从结晶性无机-有机杂化 MOF 到结晶性有机笼 Z-cage 的转变, 提供了多孔晶体材料之间晶体到晶体转变的途径.

关键词 环糊精; 金属有机框架材料; 有机笼; 交联聚合物; 模板合成法

Fabrication of Porous Covalent Organic Cages Using Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks as Template

Li, Yangxue^{*a} Zhang, Wei^a Liu, Zhi^b Xie, Zhigang^a^(a) State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)^(b) Food Inspection of Jilin, Changchun 130103)

Abstract Up to now, transformation from metal-organic frameworks (MOFs) to covalent-organic-framework cages (COF-Cages) has never been reported. In this report, we demonstrated an organic cage crystal by transformation from a cyclodextrin MOF, via boronate ester formation reaction of the hydroxy groups of γ -CD inside the MOF, followed by removing of the potassium ions. First, CD-MOF was prepared by reacting γ -CD with potassium hydroxide in aqueous solution, followed by vapor diffusion of methanol into the solution according to a previously reported method. The freshly prepared CD-MOF was first washed with ethanol three times to remove the unreacted reactants, and then added to an ethanol saturated solution of benzene-1,4-diboronic acid (BDDBA) in a screw top vial, and kept it at 65°C for three days. Finally, the covalent cross-linked CD-MOF (CL-CD-MOF) was obtained by forming boronic esters between the uncoordinated C(2) and C(3) hydroxy groups of contiguous γ -CD sides in the CD-MOF pores and two boronic acid groups of BDDBA. Structure and physical properties of Z-Cages were fully characterized by thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (IR), powder X-ray diffraction (PXRD), solid-state ^{13}C and ^{11}B cross polarization/magic angle spinning nuclear magnetic resonance (CP/MAS/NMR) spectroscopy and nitrogen adsorption. The obtained zeolite-type organic cage (Z-cage) displayed a targeted sodalite-type crystalline structure and permanent porosity with the surface area of $862 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A control experiment, the cross-linked polymers (CL-polymer) formed by coupling of γ -CD and BDDBA was done by solvothermal method. The CL-polymer was synthesized by the heating of a 4 : 1 stoichiometric mixture of BDDBA and γ -CD at 90°C for three days in dimethylformamide (DMF). PXRD pattern shows the CL-polymer are crystalline, but totally different with Z-cage. This transformation from crystalline inorganic-organic hybrid framework of MOF to crystalline organic framework provides an opportunity for crystal-to-crystal in porous crystalline materials.

Keywords γ -CD; metal-organic frameworks; organic cage; cross-linked polymers; templated synthesis

1 引言

多孔固体有机物, 如共价有机骨架(covalent organic frameworks)和多孔有机笼(porous organic cages), 由于

它们在气体存储、分子分离、催化等方面具有广泛的应用, 成为许多科研人员研究的重点^[1-3]. 结晶性有机笼是由动态、可逆的化学键, 如希夫碱或硼酸酯的自组装

* E-mail: yangxueli@ciac.ac.cn; Tel.: 0086-0431-85262779

Received January 29, 2015; published March 24, 2015.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Project No. 91227118).

项目受国家自然科学基金(No. 91227118)资助.

构建而成的^[4,5]。然而,迄今为止,绝大多数有机笼晶体都是由小而简单的有机前驱体构建而成,这些前驱体只包含两个或三个反应位点。由大分子单体或多官能团单体构建的多孔有机笼的研究还很少,其主要难点是用于构建晶体结构的单体所固有的不对称性导致化合物不易结晶。同时,有机分子之间存在多种连接方式,导致晶体结构和堆积方式具有很难的预测性。有机笼的结构不仅取决于溶剂,而且与构成笼的前驱体的几何构型有关^[6]。于是,这些笼多以非定向性的常见的 $[1+1]$, $[4+2]$, $[6+3]$ 以及 $[8+12]$ 的构建方式存在^[7~9]。因此,具有定向晶体结构的有机笼晶体的合成是很难的^[10,11]。

模板合成法是一种通过使用模板剂直接合成具有特定结构材料的方法,结果产物具有可控性。MOFs 是一类由有机基团和金属离子组成的结晶材料,并且作为化学传感,药物缓释功能的多孔材料已经得到广泛关注^[12~15]。最近,MOFs 材料的特殊性质前所未有的赋予它们作为模板来制备各种功能材料的机会^[16~19]。据我们所知,目前还没有利用 MOFs 作为模板合成有机笼的报道。在这项工作中,我们采用了以 γ -环糊精 MOF 为模板,代替普通的一次合成法,构建出具有特定方钠石型结构的多孔有机笼,并称为沸石型有机笼(Z-cage)。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

结晶性多孔有机笼是通过交联环糊精 MOF 骨架中的羟基,并除去其中的钾离子,由环糊精 MOF 转化形成的。如图 1 扫描电子显微镜(SEM)和光学显微镜图像显示,CD-MOF(γ -环糊精 MOF)为表面光滑,大小为 50 μm 的立方晶体;CL-CD-MOF(Cross-linked γ -环糊精 MOF)仍为 50 μm 的立方晶体,但与 CD-MOF 相比较,表面相对粗糙,从而证实了对苯二硼酸与 CD-MOF 发生了交联反应。值得注意的是,由于 γ -CD(γ -环糊精)的多碳链结构和多重的空间阻碍,并且外层硼酸酯与 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 之间形成配位键,导致形成的硼酸酯键在水的存在下能够稳定^[21,22]。CD-MOF 晶体完全溶解在水里,而 CL-CD-MOF 只是部分溶解而形成 Z-cage。Z-cage 呈现大小为 2 μm 的结晶立方体(图 2),这与大部分已报道的 COFs 和有机笼相同^[23~26]。其结构和物理性能的特征是通过热重分析(TGA),红外光谱(IR),X-射线粉末衍射(PXRD), ^{13}C 和 ^{11}B 固体核磁共振(CP/MAS/NMR)光谱和氮气吸附共同完成的。从而,12 个 BDBA 与 6 个 γ -CD 自组装形成的 Z-cage 的结构得到确定。

虽然不能通过 X 射线晶体结构分析来表征 Z-cage,但是我们仍然可以通过 CD-MOF 推测它的结构。在去除钾离子后,CD-MOF 中原有 $(\gamma\text{-CD})_6$ 立方仍然保持不变,其中六个 γ -CD 单元占据一个立方体的六个面,十二个对苯二硼酸单元占据立方体的十二条棱,形成一个多孔共价有机笼(如图 3 所示)。在这种结构中,以每个 4

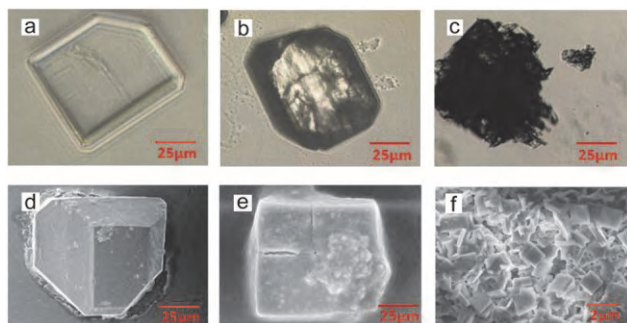


图 1 CD-MOF, CL-CD-MOF 和 Z-cage 扫描电子显微镜(SEM)和光学显微镜图像

Figure 1 Optical microphotographs of (a) CD-MOF, (b) CL-CD-MOF, and (c) Z-cage. SEM images of (d) CD-MOF, (e) CL-CD-MOF, and (f) Z-cage

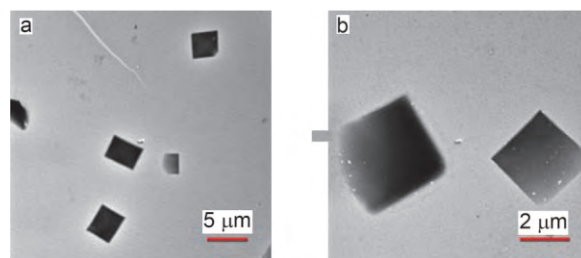


图 2 Z-cage 透射电子显微镜(TEM)图像

Figure 2 The TEM images of Z-cage

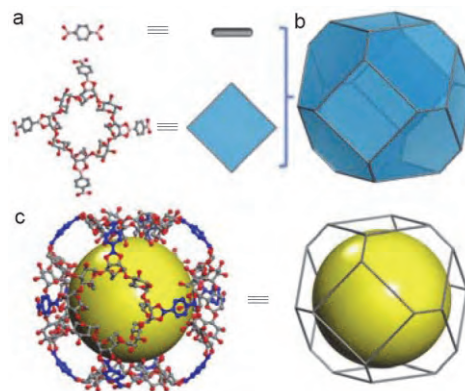


图 3 (a) 直线型的 BDBA 配体与由四个硼酸酯简化成的正方形(蓝色)相连接; (b) 方钠石型笼模型; (c) 方钠石型有机笼的球棍模型图

Figure 3 (a) Linear BDBA ligand linked to the square (blue) defined by four boronic acid esters; (b) the model sodalite-type cage; (c) the model ball and stick view of sodalite-type Z-cage

连接的 γ -CD 单元为顶点,每个 2 连接的对苯二硼酸为棱;于是,六个 γ -CD 单元与十二个对苯二硼酸单体构成了方钠石型有机笼。为了证实 Z-cage 的晶体结构,我们模拟了晶体结构,采用 Material Studio 的 Forcite Plus 模型进行优化^[27]。由结构模型模拟的 PXRD 谱图与实验观察到的 PXRD 谱图非常吻合,有效地验证了其特定的笼状结构(图 4a)。结果显示,CL-CD-MOF 与 CD-MOF 有相似的晶体结构,进而证明在对苯二硼酸交联后原框

架结构仍保持不变. 然而, Z-cage 的 PXRD 谱图发生了一些变化. CL-CD-MOF 在去除钾离子后, 形成分子笼而非连续框架结构可以归于以下两个方面: (1) 毗邻的 γ -CD 中未配位的 C(2) 和 C(3) 羟基对之间的距离为 8.6 ± 1.5 Å, 恰好适合对苯二硼酸的连接; (2) 共二十四对未配位的 C(2) 和 C(3) 羟基对, 两两相互连接成十二对, 因此没有额外连接(γ -CD)₆ 立方而构建连续框架结构.

如图 4b 红外光谱图所示, 在 1357, 1337 和 1024 cm^{-1} 处的振动吸收峰证明了硼酸酯的存在^[23-26]. 另一方面, 相对于 CL-CD-MOF, Z-cage 在 3370 cm^{-1} 处对应的羟基振动带显著增强, 表明与羟基配位的钾离子已经释放. 采用固态 ^{13}C 和 ^{11}B 核磁共振(NMR)来进一步研究 Z-cage 化学结构. 如图 4c, δ 59.8 和 102.8 的信号可以分别归属到 γ -CD 的 C(1) 和 C(6) 原子, δ 133 的信号归属为在苯环上所有碳原子. ^{11}B 的固态核磁共振光谱与已报道的硼酸酯环的峰一致, 这表明硼酸酯环的形成^[28]. 通过热重分析(图 4d), 研究了 CL-CD-MOF 和 Z-cage 热稳定性. CL-CD-MOF 和 Z-cage 的分解温度分别为 279 °C 和 265 °C. 对于 CL-CD-MOF, 其热稳定性提高, 可归结于对苯二硼酸的交联; 对于 Z-cage, 其热稳定性降低, 可归结于金属配位键的失去.

2.2 气体吸附及对照实验

2.2.1 气体吸附实验

通过气体吸附测定有机笼的孔隙度对其应用是很

重要的. 不幸的是, 比较大的有机笼子通常未能保持多孔性. 如图 5 所示, Z-cage 通过氮气吸附测试(77 K)得到的吸附等温线为 I 型等温线, 其 BET 比表面积为 $862 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 单峰孔径分布集中在 10.1 Å. 相反, 相同条件下 CL-CD-MOF 没有 N_2 吸附, 表明其无孔的性质. 其原因可能是交联剂对苯二硼酸堵塞了 CD-MOF 的表面. 与母体材料 CD-MOF 的比表面 $1220 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 相比, Z-cage 表面积显著的减少, 这可以归因于 Z-cage 是一个分子笼, 而不是连续的三维骨架结构.

2.2.2 对照实验

对照实验(CL-polymer)的 TEM 和 SEM 图像表明, CL-polymer 为直径 100 nm 球形纳米粒子(图 6). 让我们惊讶的是, 通过氮气吸附测试(77 K)得到的吸附等温线为 I 型等温线, 其 BET 比表面积为 $861 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 双峰孔径分布中心在 18.3 Å 和 35.5 Å (图 5). PXRD 谱图(图 6)表明它是结晶性材料, 但是结构完全不同于 Z-cage: 相对于 Z-cage, CL-polymer 的结晶性要差一些, 与已报道的交联聚合物相似. Z-cage 是源于 CD-MOF 的基本结构单元通过模板合成法定向合成的结构, 而 CL-polymer 的结构则是交联聚合物的无定向交联而成. 所以, MOF 模板合成法能够定向合成所需的具有特殊结构的晶相材料, 这是普通交联法达不到的, 体现由 MOF 为模板制备 Z-cage 的重要性和必要性, 反映了 MOF 模板合成法在控制材料的晶体结构的优越性.

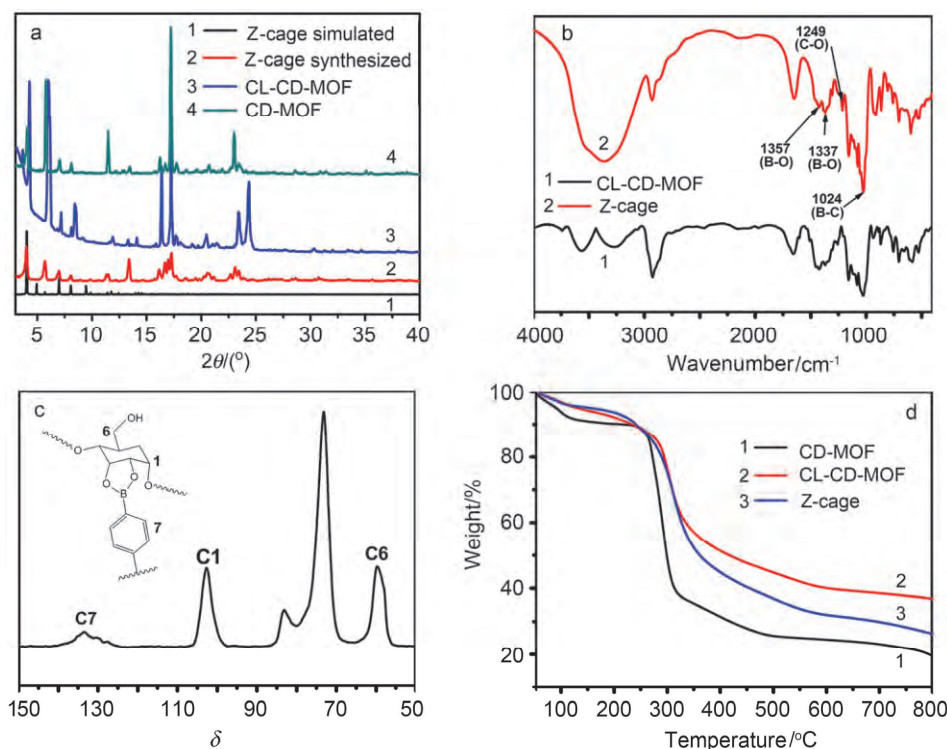


图 4 (a) CD-MOF(绿), CL-CD-MOF(蓝), Z-cage(红), 模拟 Z-cage(黑)的 X-射线粉末衍射图, (b) CL-CD-MOF(黑)和 Z-cage(红)的红外光谱, (c) Z-cage 的固态 ^{13}C 固体核磁共振光谱, (d) CD-MOF, CL-CD-MOF 和 Z-cage 的热重分析
Figure 4 (a) PXRD patterns of CD-MOF (green), CL-CD-MOF (blue), Z-cage (red) and Z-Cage simulated (black). (b) IR spectra of CL-CD-MOF (black) and Z-Cage (red). (c) Solid-state ^{13}C NMR spectrum for Z-cage. (d) TGA curves of CD-MOF, CL-CD-MOF and Z-cage

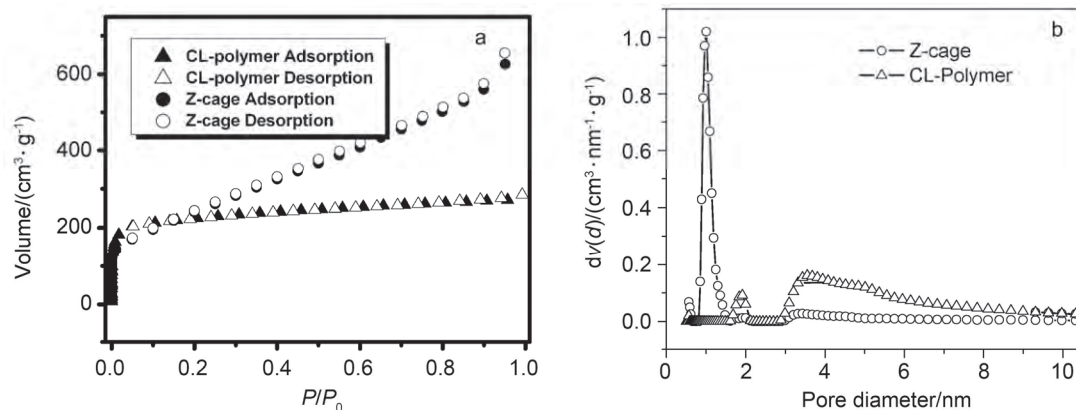
图5 N_2 吸附曲线(a)和孔径分布图(b)

Figure 5 Nitrogen sorption isotherms (a) and pore size distribution (b)

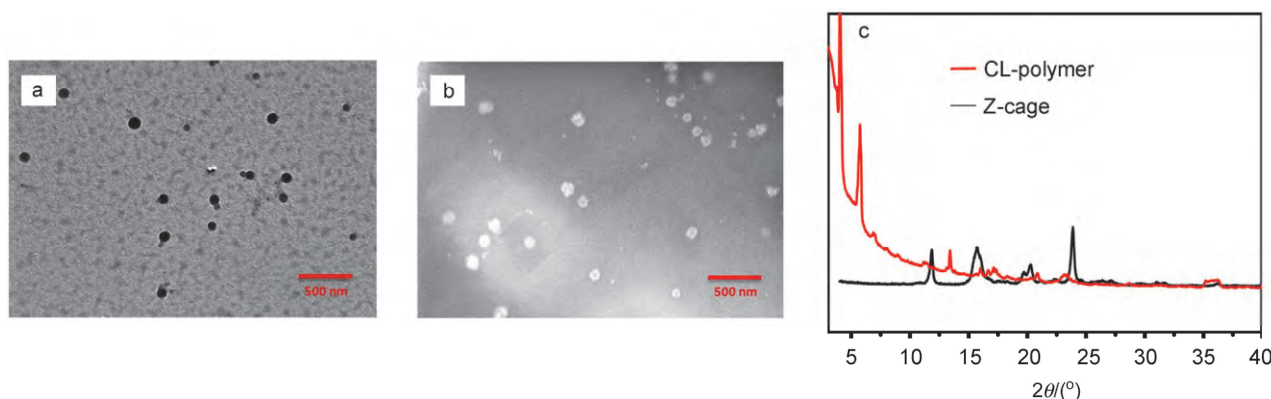


图6 CL-polymer 的透射电子显微镜(TEM)图像(a), 扫描电子显微镜(SEM)图像(b), CL-polymer 和 Z-cage 的 X-射线粉末衍射图(PXRD) (c)

Figure 6 TEM image (a) and SEM image (b) of CL-polymer, (c) PXRD patterns for CL-polymer and Z-cage

3 结论

应用 MOF 晶体为模板, 制备了具有可控方钠石型结晶性多孔有机笼. 这种从结晶性无机-有机杂化 MOF 到结晶性有机笼 Z-cage 的转变, 提供了多孔晶体材料之间相互转变(晶体到晶体转变)的新方法. 因此, 该方法为以复杂的大单体为前驱体制备结晶有机笼, 开辟了新的道路, 突破了由于其构筑单元的固有的不对称性而难以结晶的难点.

4 实验部分

4.1 试剂

初始材料和溶剂均购于商业供应商, 使用无需进一步纯化.

4.2 表征

红外光谱由岛津公司 IR Affinity-1 型傅里叶变换红外光谱仪测试; 热重分析在岛津 DTG-60 型差热-热重分析仪上进行, 升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气氛为干燥空气; 元素分析用德国 Elementar 公司的 Vario EL 型元素分析仪测定; 氮气吸附曲线及孔径分布曲线使用美国

Micromeritics 公司的 TriStar 2020 型吸附仪测试; 粉末 X 射线衍射(PXRD)由岛津公司 XRD-6000 型粉末 X 射线衍射仪测试, 加速电压 40 kV, 管电流 30 mA; 扫描电子显微镜(SEM)照片通过日本电子株式会社 JEOL JSM 6700 型扫描电子显微镜得到; 透射电子显微镜(TEM)观测在日本电子株式会社的 JEM-3010 透射电子显微镜上进行, TEM 照片由 A Gatan 794 CCD 相机记录. ^{13}C 和 ^{11}B 固体核磁共振波谱在 Varian Infinity-plus 400 型核磁共振波谱仪上测试.

4.3 合成

CD-MOF 的合成方法和表征数据与文献^[20]报道一致: 将 γ -CD (163 mg, 0.126 mmol)用 KOH ($200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 5.0 mL)水溶液溶解. 然后把溶液过滤, 将滤液装入中号玻璃烧杯中, 再将中号玻璃烧杯密封进装有甲醇的大号玻璃烧杯中. 在室温条件下静置一周, 期间甲醇蒸汽缓慢扩散进入溶液当中, 在中号玻璃烧杯中生长出色立方块晶体. 将这些晶体收集, 并用乙醇洗涤数次.

合成 Z-cage 的反应过程如图 7 所示: 将已合成的 CD-MOF、对苯二硼酸的饱和溶液加入到具螺旋盖小瓶中, 并在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下静置 3 d, 将得到的黄色晶状

CL-CD-MOF 用乙醇洗涤数次. 最后将得到的 CL-CD-MOF 反复浸泡在乙醇、水和氨水 [$\text{EtOH}/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}=1:1:1$ ($V/V/V$)] 的混合溶剂中, 以除去未反应的对苯二硼酸和骨架中的钾离子, 得到微黄色粉末状 Z-cage. CL-CD-MOF 的元素分析结果: $\text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{O}_{50}\text{K}_2\text{B}_4$ (计算值: C 41.36, H 5.63. 实验值: C 40.12, H 5.99); ICP-MS 显示 K 离子含量为 4.17 wt%. Z-cage 的元素分析结果: $\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{O}_{48}\text{B}_4$ (计算值: C 44.20, H 5.51. 实验值: C 44.14, H 5.67). ICP-MS 显示 K 离子含量为 1.17 wt%.

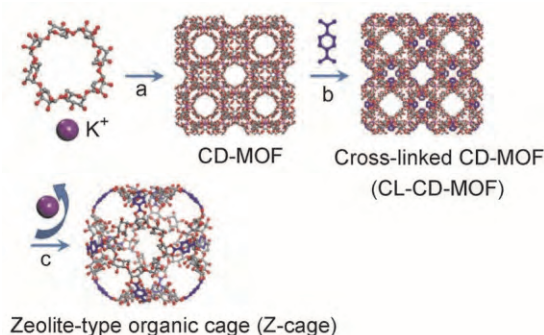


图 7 Z-cage 合成示意图. (a) 晶化, (b) 交联, (c) 移除配位的金属离子

Figure 7 Schematic illustration of the synthesis of Z-cage. (a) crystallization, (b) cross-linking reaction and (c) removal of coordinated metal ions

交联聚合物(CL-polymer)的过程: 采用溶剂热方法将 γ -CD 和对苯二硼酸交联而形成. 将 γ -CD 和对苯二硼酸按照化学计量比 4:1 加入到二甲基甲酰胺(DMF)中并在 90 °C 下静置 3 d. 经过滤得到的沉淀用 DMF, 氯仿洗涤.

References

- [1] Tozawa, T.; Jones, J. T. A.; Swamy, S. I.; Jiang, S.; Adams, D. J.; Shakespeare, S.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Hasell, T.; Chong, S. Y.; Tang, C.; Thompson, S.; Parker, J.; Trewin, A.; Bacsá, J.; Slawin, A. M. Z.; Steiner, A.; Cooper, A. I. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973.
- [2] Zhang, G.; Presly, O.; White, F.; Oppel, I. M.; Mastalerz, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5126.
- [3] Guan, Y. W.; Ben, T.; Zhang, D. L.; Xu, J.; Pei, C. Y.; Zhu, L. K.; Lu, C. J.; Meng, F. X.; Deng, F.; Qiu, S. L. *Chem. J. Chinese Univ.* **2012**, *33*, 2152. (关有为, 贲腾, 张大梁, 徐君, 裴翠颖, 朱良奎, 逯春晶, 孟凡星, 邓凤, 裴式纶, 高等学校化学学报, **2012**, *33*, 2152.)
- [4] Liu, M.; Little, M. A.; Jelfs, K. E.; Jones, J. T. A.; Schmidtman, M.; Chong, S. Y.; Hasell, T.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7583.
- [5] Zhang, G.; Presly, O.; White, F.; Oppel, I. M.; Mastalerz, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516.
- [6] Liu, X.; Warmuth, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14120.
- [7] Kataoka, K.; James, T. D.; Kubo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15126.
- [8] Rue, N. M.; Sun, J.; Warmuth, R. *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 743.
- [9] Jelfs, K. E.; Eden, E. G. B.; Culshaw, J. L.; Shakespeare, S.; Pyzer-Knapp, E. O.; Thompson, H. P. G.; Bacsá, J.; Day, G. M.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9307.
- [10] Liu, Y.; Kravtsov, V. C.; Larsen, R.; Eddaoudi, M. *Chem. Commun.* **2006**, *42*, 1488.
- [11] Sun, L.; Xing, H.; Liang, Z.; Yu, J.; Xu, R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11155.
- [12] Chun, J.; Kang, S.; Park, N.; Park, E. J.; Jin, X.; Kim, K. D.; Seo, H. O.; Lee, S. M.; Kim, H. J.; Kwon, W. H.; Park, Y. K.; Kim, J. M.; Kim, Y. D.; Son, S. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6786.
- [13] (a) He, Y. P.; Tan, Y. X.; Zhang, J. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1228. (何燕萍, 谭衍曦, 张健, 化学学报, **2014**, *72*, 1228.) (b) Xue, M.; Li, Y. X.; Huang, L.; Qiu, S. L. *Chem. J. Chinese Univ.* **2011**, *32*, 515. (薛铭, 李阳雪, 黄麟, 裴式纶, 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 515.)
- [14] (a) Zhang, X. F.; An, X. H.; Liu, D. H.; Yang, Q. Y.; Yang, Z. H.; Zhong, R. L.; Lu, X. H. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 84. (张秀芳, 安晓辉, 刘大欢, 阳庆元, 杨祝红, 仲崇立, 陆小华, 化学学报, **2011**, *69*, 84.) (b) Wang, H. J.; Zhu, G. S.; Zhang, K. Y.; Sun, F. X.; Qiu, S. L. *Chem. J. Chinese Univ.* **2009**, *30*, 11. (王海君, 朱广山, 张可勇, 孙福兴, 裴式纶, 高等学校化学学报, **2009**, *30*, 11.)
- [15] Aijaz, A.; Fujiwara, N.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6790.
- [16] He, C.; Lu, K.; Liu, D.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5181.
- [17] Wang, C.; Xie, Z.; deKrafft, K. E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445.
- [18] Xie, Z.; Ma, L.; deKrafft, K. E.; Jin, A.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 922.
- [19] Ishiwata, T.; Furukawa, Y.; Sugikawa, K.; Kokado, K.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5427.
- [20] Smaldone, R. A.; Forgan, R. S.; Furukawa, H.; Gassensmith, J. J.; Slawin, A. M. Z.; Yaghi, O. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8630.
- [21] Song, J. R.; Sun, J.; Liu, J.; Huang, Z. T.; Zheng, Q. Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 788.
- [22] Delannay, F.; Froyen, L.; Deruyttere, A. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 1.
- [23] Li, Y.; Sun, Z.; Sun, T.; Chen, L.; Xie, Z.; Huang, Y.; Jing, X. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 21302.
- [24] Xie, Z.; Wang, C.; deKrafft, K. E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2056.
- [25] Bunck, D. N.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14952.
- [26] Jelfs, K. E.; Wu, X.; Schmidtman, M.; Jones, J. T.; Warren, J. E.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10653.
- [27] Materials Studio (Accelrys Inc.; San Diego, CA)
- [28] El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007**, *316*, 268.

(Cheng, B.; Fan, Y.)